

Title	1.希土類ヘキサボライドの結晶場分裂とp-f混成(東北大学理学部物理学教室,修士論文アブストラクト(1984年度))
Author(s)	池田, 真人
Citation	物性研究 (1985), 44(4): 574-574
Issue Date	1985-07-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/91771">http://hdl.handle.net/2433/91771</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

## 1. 希土類ヘキサボライドの結晶場分裂と p-f 混成

池 田 真 人

本研究では、希土類ヘキサボライド ( $RB_6$ ) の内  $CeB_6$ ,  $PrB_6$ ,  $NdB_6$  を取りあげる。いずれも CsCl 型結晶構造を持つ。この内  $CeB_6$  は典型的高濃度近藤物質として、種々の異常な性質を示すことで知られている。そのどれが近藤効果と関係しているか明らかにするためには、近藤効果を起こさない  $PrB_6$ ,  $NdB_6$  などの参照系との比較が重要である。特に結晶場について取り上げ、3 化合物について統一の見地から結晶場分裂が説明可能か、否かを調べた。上記化合物中で希土類元素はいずれも +3 価で、その価電子は各々  $4f^1$ ,  $4f^2$ ,  $4f^3$  という状態である。結晶場の起源としては点電荷模型で説明することも考えられる。しかし  $RB_6$  の特徴は、希土類をかこむ格子点が  $B_6$  という大きな 8 面体の分子構造を成し、 $B_6$  上に多種の分子軌道がつくられこの多種の軌道と  $4f^7$  状態の混成が重要である。以前に  $CeB_6$  の結晶場分裂のレベルスキームは  $\Gamma_7$  (基底) -  $\Gamma_8$  (27°K) として諸物性が論じられた。しかし最近  $\Gamma_8$  (基底) -  $\Gamma_7$  (545°K) という逆転した値が実験により得られた。そこでこの値を混成効果で得ることができるか。又  $PrB_6$ ,  $NdB_6$  とやはり統一的に説明できるかというのが本研究の動機である。方針は以下の通り。 $B_6$  の軌道は Band 構造を成しているが簡単のため Bond で扱うすなわち多種の軌道をいくつかの discrete なレベルで近似する。atomic な  $4f^7$  と  $B_6$  の軌道の混成は  $n$ ,  $n_1$  のものとししかとらない混成の効果は  $(S + \sigma)$ ,  $(P + \sigma)$ ,  $(P + \pi)$  の 3 コの 2 中心積分をパラメータとして得られる。結晶場とは周囲の原子による擾動と受けることによるエネルギーシフトである。簡単には 2 次擾動で計算できるが、高次の効果を見捨てる理由はない。高次の内重要なものをとるとその効果は 2 次擾動の表式の分母にくり込み、 $4f$  のエネルギーレベルをシフトさせる。 $CeB_6$  についてはこれが大きく、3 化合物の結晶場を統一的に論ずるには無視できないことが解った。そして、結晶場は以上の混成の効果が主であることが解った。